

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-327760

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 L 33/00	Z	7252-4C		
A 6 1 F 2/02		9361-4C		

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-145486

(22) 出願日 平成5年(1993)5月26日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 伊藤 徹男

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 二宮 利幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 安田 健二

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福沢 俊明

(54) 【発明の名称】 抗血栓性医用機器

(57) 【要約】

【目的】 優れた抗血栓性を長期にわたり持続しうる特定の薄膜を形成した抗血栓性医用機器を提供する。

【構成】 高分子材料の表面に炭化水素および／またはハロゲン化炭化水素と酸素および／または酸素含有化合物とからなるプラズマ重合膜を形成した材料からなることを特徴とする抗血栓性医用機器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子材料の表面に炭素数1～10の炭化水素および／または炭素数1～10のハロゲン化炭化水素と酸素および／または酸素含有化合物とを用いてプラズマ重合を行うことにより薄膜を形成した材料からなることを特徴とする抗血栓性医用機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、抗血栓性を有する特定の薄膜を形成した高分子材料からなる医用機器に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、数多くの医用高分子材料が、人工臓器、医療機器等の医用分野において広く使用されている。これらの医用高分子材料は、生体組織、血液等の生体材料と接触する分野、薬剤等と接触する分野等、種々の環境下で使用されており、したがって、これらの材料には、使用目的に応じた機能面や強度等の力学的特性に加えて、生体材料等の環境要素に対して十分な適合性、耐久性等を有することが必要とされている。医用高分子材料が使用される分野の例を挙げると、人工臓器としては人工心肺、人工腎臓、人工肝臓、人工弁、人工血管等、また医療機器としては動静脈シャント、血管カテーテル、血液回路、採血機器、血液保存容器、内視鏡、外科用機器、医用補助器具等多岐にわたるが、従来使用されている医用高分子材料には生体適合性、特に血液に対する適合性が不十分なものが多く、医用機器に血栓が発生した場合、医用機器そのものの機能を損なうばかりではなく、時には生体に対して重大な影響を与えるおそれがある。そのため医用高分子材料の抗血栓性を改善する提案が数多くなされている。医用高分子材料の抗血栓性を改善する方法としては、材料自身にこの特性をもたせる方法もあるが、このような方法では、必ずしも十分な抗血栓性が達成されるとは言えず、また特殊な材料を合成するのはコスト高になる等の問題もあり、通常、既存材料の表面を処理して抗血栓性を改善する方策が採用されている。従来、医用高分子材料の抗血栓性を改善する表面処理方法としては、(イ)ヘパリン、ウロキナーゼ等の血液凝固抑制剤を材料表面に固定化する方法（例えば特開昭48-66187号公報、特開昭53-106778号公報等参照）、(ロ)2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の極性基を有する単量体を材料表面にグラフト重合する方法（例えば特開昭49-125493号公報、特開昭51-125978号公報参照）のほか、(ハ)材料表面に(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸等の水溶性単量体をグラフト重合する際に架橋構造を導入する方法（例えば特開昭63-296762号公報参照）等が知られている。しかしながら、前記(イ)の方法は、処理後短期間は良好な抗血栓性が得られるが、長期的に安定した抗血栓性を付与すること

が困難であり、前記(ロ)の方法は、十分な抗血栓性が得られず、また前記(ハ)の方法は、グラフト重合条件の変化に伴う抗血栓性の変動を防止するに止まっており、従来の表面処理方法では、十分な抗血栓性を長期にわたり持続させることができるとは言えない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、優れた抗血栓性を長期にわたり持続しうる特定の薄膜を形成した抗血栓性医用機器を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、高分子材料の表面に炭素数1～10の炭化水素および／または炭素数1～10のハロゲン化炭化水素と酸素および／または酸素含有化合物とを用いてプラズマ重合を行うことにより薄膜を形成した材料からなることを特徴とする抗血栓性医用機器、を要旨とする。

【0005】 本発明において用いられる炭素数1～10の炭化水素（以下、単に「炭化水素」という。）としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、2-メチルブタン、ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、ヘブタン、オクタン、2, 2-ジメチルヘキサン、3, 3-ジメチルヘキサン、ノナン、デカン等の直鎖状あるいは分岐状の非環式飽和炭化水素類；

【0006】 エチレン、プロピレン、2-メチルプロペン、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、2-エチル-1-ブテン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2, 3-ジメチル-2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1, 2-ブタジエン、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3, 5-ヘキサトリエン、2-ビニル-1, 3-ブタジエン等の非環式不飽和炭化水素類；

【0007】 シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メンタン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の脂環式飽和炭化水素類；

【0008】 ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、メシチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、ジペンテン、シクロブタジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ピネン等の環式不飽和炭化水素類等を挙げることができる。

【0009】 また、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素（以下、単に「ハロゲン化炭化水素」という。）としては、例えばモノフルオロメタン、ジフルオロメタン、

トリフルオロメタン、パーフルオロメタン、モノフルオロエタン、ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、パーフルオロエタン、ヘキサフルオロプロパン、パーフルオロプロパン、オクタフルオロブタン、パーフルオロブタン、モノフルオロモノクロロメタン、モノフルオロジクロロメタン、ジフルオロジクロロメタン、トリクロロフルオロメタン、モノフルオロモノクロロエタン、モノフルオロジクロロエタン、ジフルオロモノクロロエタン、ジフルオロジクロロエタン、モノフルオロトリクロロエタン、モノフルオロモノクロロプロパン、モノフルオロジクロロプロパン、モノフルオロトリクロロプロパン、ジフルオロモノクロロプロパン、ジフルオロジクロロプロパン、モノフルオロモノクロロブタン、モノフルオロジクロロブタン、モノフルオロトリクロロブタン、ジフルオロモノクロロブタン、ジフルオロジクロロブタン、モノクロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、パークロロメタン、モノクロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、パークロロエタン、1-クロロプロパン、1, 2-ジクロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロペンタン等の非環式ハロゲン化飽和炭化水素類；

【0010】モノフルオロエチレン、1, 1-ジフルオロエチレン、1, 2-ジフルオロエチレン、パーフルオロエチレン、1-フルオロプロペン、3-フルオロプロペン、1, 1-ジフルオロプロペン、テトラフルオロプロペン、パーフルオロプロペン、1-フルオロ-1-ブテン、1, 1-ジフルオロ-1-ブテン、ヘキサフルオロ-1-ブテン、パーフルオロ-1-ブテン、1-フルオロ-2-ブテン、ヘキサフルオロ-2-ブテン、パーフルオロ-2-ブテン、1-フルオロ-2-クロロエチレン、2-フルオロ-1-クロロエチレン、1, 1-ジフルオロ-2-クロロエチレン、1, 1-ジフルオロ-2, 2-ジクロロエチレン、モノクロロエチレン、1, 1-ジクロロエチレン、1, 2-ジクロロエチレン、パークロロエチレン、1-クロロプロペン、3-クロロプロペン、1, 1-ジクロロプロペン、テトラクロロプロペン、パークロロプロペン、1-クロロ-1-ブテン、1, 1-ジクロロ-1-ブテン、ヘキサクロロ-1-ブテン、パークロロ-1-ブテン、1-クロロ-2-ブテン、ヘキサクロロ-2-ブテン、パークロロ-2-ブテン等の非環式ハロゲン化不飽和炭化水素類；

【0011】モノフルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、パーフルオロベンゼン、モノフルオロトルエン、ジフルオロトルエン、トリフルオロトルエン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、モノクロロトルエン、ジクロロトルエン、トリクロロトルエン、モノフルオロシクロペンタン、パーフルオロシクロペンタン、モノフルオロシク

ロヘキサン、パーフルオロシクロヘキサン、モノクロロシクロペンタン、モノクロロシクロヘキサン等の環式ハロゲン化炭化水素類を挙げることができる。

【0012】これらの炭化水素およびハロゲン化炭化水素のうち、好ましい化合物は、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の直鎖状の非環式飽和炭化水素類；エチレン、プロピレン、2-メチルプロペン、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1, 2-ブタジエン、1, 3-ブタジエン、イソブレン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン等の非環式不飽和炭化水素類；シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン等の脂環式飽和炭化水素類；モノフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、モノフルオロエタン、ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、モノフルオロモノクロロメタン、モノフルオロモノクロロエタン、モノフルオロモノクロロプロパン、モノフルオロモノクロロブタン、モノクロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、モノクロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1-クロロプロパン、1, 2-ジクロロプロパン、1-クロロブタン等の非環式ハロゲン化飽和炭化水素類；モノフルオロエチレン、1, 1-ジフルオロエチレン、1, 2-ジフルオロエチレン、1-フルオロプロペン、3-フルオロプロペン、1, 1-ジフルオロプロペン、1-フルオロ-2-クロロエチレン、2-フルオロ-1-クロロエチレン、モノクロロエチレン、1, 1-ジクロロエチレン、1, 2-ジクロロエチレン、1-クロロプロペン、3-クロロプロペン、1, 1-ジクロロプロペン等の非環式ハロゲン化不飽和炭化水素類；モノフルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、モノフルオロシクロペンタン、モノクロロシクロペンタン等の環式ハロゲン化炭化水素類等である。

【0013】本発明においては、炭化水素およびハロゲン化炭化水素は、それぞれについて単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また炭化水素とハロゲン化炭化水素とを併用することもできる。

【0014】また、本発明において用いられる酸素含有化合物は、分子中に酸素原子以外の元素、例えば窒素原子、硫黄原子等をさらに含有することができる。このような酸素含有化合物としては、例えば一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、一酸化二窒素、二酸化窒素、三酸化二窒素等の無機化合物；

【0015】メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、2-メチル-2-プロピルアルコール、1-ペンチルアルコール、2-ペンチルアルコール、2-メチル-2-ブチルアルコール、1-ヘキシルアルコール、2-ヘキシルアルコール、2-メチル-2-ペンチルアルコール、1-ヘプ

チルアルコール、2-ヘプチルアルコール、2-メチル-2-ヘキシルアルコール、1-オクチルアルコール、2-オクチルアルコール、2-メチル-2-ヘプチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキシルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、2, 2, 2-トリフルオロエチルアルコール、2-クロロエチルアルコール、2-アミノエチルアルコール、2-(ジメチルアミノ)エチルアルコール、ヒドロキシエチルアミン、ヒドロキシプロピルアミン、(メタ)アリルアルコール、2-プロピン-1-オール等のアルコール類；

【0016】ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、ジオキサン、トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、テトラヒドロフラン、ピラン、テトラヒドロピラン、1, 1-ジメトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 1-ジエトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エピクロロヒドリン、モルホリン、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、p-ジメトキシベンゼン、ベンジルエチルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ジビニルエーテル、メトキシアセチレン、エトキシアセチレン等のエーテル類；

【0017】アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2, 3-ジメチル-4-ペンタノン、2, 3-ヘキササンジオン、2, 4-ヘキササンジオン、2, 5-ヘキササンジオン、3, 4-ヘキササンジオン、ホロン、イソホロン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ジビニルケトン、ケテン、メチルケテン、ジケテン、3-ペンテン-2-オン、4-メチル-3-ペンテン-2-オン等のケトン類；

【0018】ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、バレールアルデヒド、ピバリンアルデヒド、カブロンアルデヒド、ヘプトアルデヒド、カプリルアルデヒド、ペラルゴンアルデヒド、カプリンアルデヒド、アクロレイン、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；

【0019】フェノール、クレゾール等のフェノール類；

【0020】ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、無水酢酸、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、サリチル酸、グリシン、セリン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、プロピン酸、4-ペンテン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸等の飽和カルボン酸あるいは不飽和カルボン酸類；

【0021】前記飽和カルボン酸あるいは不飽和カルボン酸類のフッ素原子および/またはシロキサニル基で置換されていてもよいエステル類；前記飽和カルボン酸あるいは不飽和カルボン酸類のアミド類；

【0022】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、酢酸(メタ)アリル、(メタ)アクリルアミド等のビニル系化合物を挙げることができる。

【0023】本発明においては、これらの酸素含有化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0024】酸素および酸素含有化合物のうち、好ましい化合物は、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、プロピレンオキシド、ニトロメタン、ニトロエタン等である。

【0025】本発明におけるプラズマ重合においては、炭化水素および/またはハロゲン化炭化水素と酸素および/または酸素含有化合物とは混合ガス雰囲気を形成するが、該雰囲気は必ずしも純粋である必要はなく、全体の10モル%以下であれば、例えば水素、窒素、アルゴン、ヘリウム、空気等の他のガス成分が混合されていてもよい。

【0026】本発明における炭化水素および/またはハロゲン化炭化水素と酸素および/または酸素含有化合物との混合比は、容量比で、通常、0.05~1.0であり、好ましくは0.2~5である。前記混合比が0.05未満では、高分子材料表面に形成されたプラズマ重合膜の耐久性が不十分となるおそれがあり、また1.0を超えると、プラズマ重合後の高分子材料が着色しやすく、また抗血栓性が低下する傾向があり、医用分野で使用するには不適当となる場合がある。

【0027】プラズマ重合に際しては、炭化水素および/またはハロゲン化炭化水素と酸素および/または酸素含有化合物とを、ガスとして、あるいは常温で液体の化合物の場合は蒸気化して、プラズマ重合室内に供給する。したがって、プラズマ重合室(以下、「重合室」という。)としては、これらのガスの導入口および重合室内を所定の真空度に保つための排気装置を備えたものを用いる。

【0028】この場合、炭化水素および/またはハロゲン化炭化水素と酸素および/または酸素含有化合物とを、予め混合して供給しても、あるいは別々に供給して重合室内で混合してもよい。またこれは、炭化水素およ

び／またはハロゲン化炭化水素として2種以上の化合物を使用する場合、あるいは酸素および／または酸素含有化合物として2種以上の化合物を使用する場合も同様である。

【0029】本発明におけるプラズマ重合の処理条件は、通常のプラズマ重合と同様であり、特に限定されるものではないが、真空度は0.01～10Torrが好ましく、電場が交流の場合は、周波数50Hz～3GHz、放電電力0.2～1000Wが好ましく、電場が直流の場合は、電圧500V～5KV、放電電力1～500Wが好ましい。また処理時間は、30秒～30分程度が適当であり、重合室内に流入するガスの流量は、重合室の内容積100リットル当たり0.1～100cc（標準状態）／分程度で十分である。このような条件で処理することにより、陽極と陰極との間にグロー放電が起こり、プラズマ重合が進行することになる。

【0030】プラズマ重合時の高分子材料の温度は、該材料が変質しない程度の温度であれば特に制約はなく、材料の種類、処理ガスの種類等に応じて、例えば0～300℃程度の範囲から適宜選定することができる。

【0031】プラズマの発生に用いる放電方式および放電装置は、特に制約されるものではなく、放電方式は、例えば低周波放電、高周波放電、マイクロ波放電、直流放電等のいずれでもよく、また、放電装置も内部電極方式、外部電極方式、無電極方式等のいずれでもよい。さらに、電極やコイルの形状、マイクロ波放電の場合のキャビティやアンテナの構造等も適宜選定することができる。なお、プラズマは磁場の影響を強く受けるので、処理系に磁場をかけ、それによりプラズマを局在化させて安定な放電を行なわせることもできる。本発明におけるプラズマ重合処理の対象となる高分子材料は一般に誘電体であるので、電荷の蓄積による絶縁破壊を避けるよう配慮することが望ましく、そのためには、放電周波数を比較的高くするか放電電流を小さくするなどの方策を講じることができる。

【0032】本発明におけるプラズマ重合は、バッチ式、半連続式あるいは連続式のいずれでも実施することができる。バッチ式の場合、重合室は1室あるいは2室以上から構成することができ、後者の場合は、プラズマ重合の予備段階として、例えば高分子材料を清浄化するためのスパッタエッチング処理やプラズマ処理を、プラズマ重合とは別の処理室で実施することができる。半連続式は一般に被処理材料が重合室を通過するものであるが、この重合室は、例えば高分子材料がフィルムである場合、該フィルムの送り出し部、巻取り・取出し部と同一であっても別であってもよい。また連続式では、基本的には重合室と被処理材料の送り出し、巻取り・取出し等の付帯設備とが分離されている。これの半連続式および連続式においても、バッチ式と同様に、予めスパッタエッチング処理やプラズマ処理により高分子材料を清

浄化しておくこともできる。

【0033】高分子材料表面を被覆するプラズマ重合膜の厚さは、薄過ぎると、抗血栓性が不十分となるおそれがあり、また、かなり厚くても、一般に性能的には問題はないが、工業的な生産性の観点から得策ではなく、通常、10～10,000Åの範囲から選択される。プラズマ重合膜の好ましい厚さは、30～3,000Å、さらに好ましくは100～3,000Åである。

【0034】このようなプラズマ重合膜は、高分子材料表面の一部または全部を被覆している。そのいずれであっても、被覆膜は高分子材料表面上に連続して存在することができ、また不連続に存在することができる。ここで言う不連続に存在するとは、例えば、高分子材料表面からなる海の上にプラズマ重合膜が島状に分散した、いわゆる海一島構造と考えることができるものである。

【0035】次に、本発明において使用される高分子材料は、医用機器の使用目的に応じて適宜選定することができ、その例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、アルキル基がフッ素原子および／またはシロキサニル基で置換されていてもよいポリアルキル（メタ）アクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリ（スチレンーブタジエン）、ポリアセタール、ポリエーテル、ポリケトン、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリサルファイド、ポリスルホン、ポリシロキサン、天然ゴム、セルロース等の合成あるいは天然高分子材料のほか、ポリスチレンをハードセグメントとし、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ（エチレンーブチレン）等をソフトセグメントとするスチレン系ブロック熱可塑性エラストマー、ポリエチレンおよび／またはポリプロピレンとエチレンープロピレンコポリマーおよび／またはエチレンープロピレンーエチリデンノルボルネンコポリマーとをブレンドしたオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタンをハードセグメントとし、ポリエーテルおよび／またはポリエステルをソフトセグメントとするウレタン系ブロック熱可塑性エラストマー、ポリエステルをハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとするポリエステル系ブロック熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマー類を挙げることができる。これらの高分子材料は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0036】前記高分子材料には、その性質を改善するため、あるいは商品価値を高めるために、充填材、補強材、可塑剤、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、染・顔料等の各種添加剤を配合することもできる。

【0037】また、前記高分子材料は、本発明におけるプラズマ重合による処理に先立って、他の処理、例えば

前記スパッタエッチング処理やプラズマ処理のほか、火炎処理、紫外線処理、放射線処理、サンドブラスト処理、溶剤処理、薬品処理、グラフト重合処理等を受けることもできる。

【0038】前記高分子材料の形状は、医用機器の使用目的に応じて、フィルム、シート、チューブ、ロッド、繊維状物等から適宜選定することができる。

【0039】このようにして得られる本発明の抗血栓性医用機器は、血液と接触して使用される人工心臓、人工心肺、人工腎臓、人工肝臓、人工弁、人工血管等の抗血栓性を必要とする人工臓器や、動静脈シャント、血管カテーテル、血液回路、採血機器、血液保存容器等の抗血栓性を必要とする医療機器等、あるいはこれらの構成部材として使用される。

【0040】

【実施例】以下実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、各評価は、下記の要領で行った。

親水性

未処理、処理直後、処理後空气中に3ヵ月放置のそれぞれの場合について、試料表面の水接触角を測定して、親水性を評価した。

【0041】耐久性

試料の片面を両面接着テープで試料台に固定し、試料の処理表面を、1Kgの荷重を掛けた含水スポンジで前後に1000回（但し、前後それぞれを1回にカウントする。）擦ったのちの水接触角を測定（スポンジテスト）して、耐久性を評価した。

【0042】抗血栓性

直径18mmの円板の試料を、エチルアルコールで1回、純水で2回洗浄し、家兎（日本白色種、雄、体重約2.5Kg）の新鮮血液から分離して得た所定数の血小板を、温度37℃で30分間接触させたのち、グルタルアルデヒドで固定化し、脱水した。次いで、走査型電子顕微鏡により1000倍の倍率で表面を観察し、1mm²当りの血小板粘着数を計数して、抗血栓性を評価した。

【0043】実施例1

平行平板型プラズマ重合装置の中央支持台上に、幅20mm、長さ30mm、厚さ0.5mmの1, 2-ポリブタジエン（商品名RB820、日本合成ゴム（株）製）からなる試料を置き、装置内を真空度30mTorrに保持して、等モルのメタンと二酸化炭酸との混合ガスを流量20cc/分

で導入し、10KHzの高周波電源を用い、10分間放電処理して、試料表面にプラズマ重合膜を形成した。得られた試料について、親水性、耐久性および抗血栓性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0044】実施例2

混合ガスとして、等モルの1, 4-ブタジエンと酸素との混合ガスを用いた以外は、実施例1と同様にして、プラズマ重合膜の形成および各評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0045】実施例3

平行平板型プラズマ重合装置の中央支持台上に、幅20mm、長さ30mm、厚さ0.5mmのスチレン-ブタジエンブロック熱可塑性エラストマー（商品名TR2400、日本合成ゴム（株）製）からなる試料を置き、装置内を真空度30mTorrに保持して、ベンゼンとメチルアルコールとのモル比1:2の混合物を加熱蒸気化し、アルゴンをキャリアーガスとして（ベンゼン+メチルアルコール）：アルゴン=1:1（容量比）、流量20cc/分で導入し、20KHzの高周波電源を用い、20分間放電処理して、試料表面にプラズマ重合膜を形成した。得られた試料について、実施例1と同様にして各評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0046】比較例1

平行平板型プラズマ重合装置の中央支持台上に、幅20mm、長さ20mm、厚さ0.5mmの1, 2-ポリブタジエン（商品名RB820、日本合成ゴム（株）製）からなる試料を置き、装置内を真空度30mTorrに保持して、酸素ガスを流量20cc/分で導入し、10KHzの高周波電源を用い、10分間放電処理して、試料表面にプラズマ重合膜を形成した。得られた試料について、各評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0047】比較例2

平行平板型プラズマ重合装置の中央支持台上に、幅20mm、長さ20mm、厚さ0.5mmの1, 2-ポリブタジエン（商品名RB820、日本合成ゴム（株）製）からなる試料を置き、装置内を真空度30mTorrに保持して、メタンガスを流量20cc/分で導入し、10KHzの高周波電源を用い、10分間放電処理して、試料表面にプラズマ重合膜を形成した。得られた試料について、各評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

表 1

評 価 項 目	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
親水性(*1)					
・ 未処理	90	90	83	90	90
・ 処理直後	22	18	28	16	66
・ 3 ヶ月放置後	26	30	32	78	72
耐久性(*2)	32	32	36	74	70
抗血栓性(*3)	150	200	220	840	1800

(*1)水接触角 (単位: 度)

(*2)スポンジテスト後の水接触角 (単位: 度)

(*3)血小板粘着数

【0049】

【発明の効果】本発明の抗血栓性医用機器は、良好な親水性を有し、生体組織との適合性に優れるのみならず、優れて抗血栓性を長期にわたり持続することができる。

したがって、該医用機器は、血液と接触して使用され、抗血栓性を必要とする各種人工臓器、医療機器等として、極めて有用である。